

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-83628

(P2002-83628A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコード(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-272077(P2000-272077)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 大月 正珠

東京都武蔵村山市中藤3-36-5

(72) 発明者 遠藤 茂樹

埼玉県所沢市下安松1045-2-203

(72) 発明者 荻野 隆夫

埼玉県所沢市東町11-1-906

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用添加剤及び非水電解液二次電池

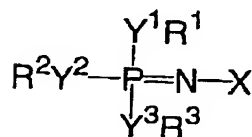
(57) 【要約】

【課題】 電池として必要な電池特性等を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温放電特性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池を作製可能な非水電解液二次電池用添加剤、及び、該非水電解液二次電池用添加剤を含有する非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)又は(2)で表されるホスファゼン誘導体を含有することを特徴とする非水電解液二次電池用添加剤である。

一般式(1)

【化1】



一般式(1)

(P N R⁴)_n

R⁴は、一価の置換基又はハロゲン元素を表し全R⁴のうちの少なくとも1つはアリロキシル基を含む。nは3～4である。また正極と負極と前記非水電解液二次電池用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液とを有することを特徴とする非水電解液二次電池である。

R¹～R³は一価の置換基又はハロゲン元素を表し少なくともいずれかはフッ素を含む。

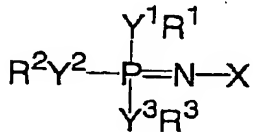
一般式(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)又は(2)で表されるホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用添加剤。

一般式(1)

【化1】



一般式(1)

但し、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表し、少なくともいずれかはフッ素を含む。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

一般式(2)

$(PNR^4)_n$

但し、一般式(2)において、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。該一般式(2)における全 R^4 のうち少なくとも1つはアリロキシル基を含む。 n は3～4である。

【請求項2】 正極と、負極と、支持塩及び請求項1に記載の非水電解液二次電池用添加剤を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項3】 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、1～70体積%である請求項2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2体積%以上である請求項2に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、20体積%以上である請求項2又は4に記載の非水電解液二次電池。

【請求項6】 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、30体積%以上である請求項2、4、及び、5のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項7】 非水電解液が、非プロトン性有機溶媒を含む請求項2から6のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項8】 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する請求項7に記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 非水電解液が、支持塩として $LiPF_6$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を1.5～2.5体積%含む請求項2又は

3に記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 非水電解液が、支持塩として $LiPF_6$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を2.5体積%を超える量含む請求項2又は4に記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 非水電解液が、支持塩として $LiCF_3SO_3$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を1.5～2.5体積%含む請求項2又は3に記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 非水電解液が、支持塩として $LiCF_3SO_3$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を2.5体積%を超える量含む請求項2又は4に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、従来の非水電解液二次電池と同様の電池容量等の電池特性を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の二次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、かつ、優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液二次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、その一部は商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液二次電池によって駆動している。

【0003】 これらの非水電解液二次電池においては、負極を形成する材料として、カーボンが多用されているが、その表面にリチウムが生成した場合の危険性の低減及び高駆動電圧化を目的として、各種有機溶媒が電解液として使用されている。又、カメラ用の非水電解液二次電池としては、負極材料としてアルカリ金属(特に、リチウム金属やリチウム合金)等が用いられているため、その電解液としては、通常エステル系有機溶媒等の非プロトン性有機溶媒が使用されている。

【0004】 しかし、これらの非水電解液二次電池は、高性能ではあるものの、安全性において以下のように問題があった。まず、非水電解液二次電池の負極材料として用いられるアルカリ金属(特にリチウム金属やリチウム合金等)を用いた場合には、該アルカリ金属は、水分に対して非常に高活性であるため、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入した際等には、負極材料と水とが反応して水素が発生したり、発火する等の危険性が高いという問題があった。

【0005】また、リチウム金属は低融点（約170℃）であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱して電池が溶融する等の非常に危険な状況を引き起こすという問題があった。更に、電池の発熱につれ前述の有機溶媒をベースとする電解液が気化・分解してガスを発生したり、発生したガスによって電池の破裂・発火が起こるという問題があった。

【0006】前記問題を解決するため、例えば、筒形電池において、電池の短絡時・過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇した際に、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより、該筒型電池に、所定量以上の過大電流が流れることを抑止する機構を電池に設けた技術が提案されている（日刊工業新聞社、「電子技術」1997年39巻9号）。

【0007】しかし、前記機構が常に正常に作動すると信頼できるわけではなく、正常に作動しない場合には、過大電流による発熱が大きくなり、発火等の危険な状態となることが懸念されるため問題が残る。

【0008】前記問題を解決するためには、前述のように安全弁等の付帯部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に高い安全性を有する非水電解液二次電池の開発が要求されている。

【0009】また、特に気温の高い地方や時期においては、高温条件下でも長時間に亘って優れた電池特性を維持する必要があり、高温特性に優れた非水電解液二次電池が要求されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、諸要求に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、非水電解液二次電池に添加することにより、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池を作製可能な非水電解液二次電池用添加剤、及び、該非水電解液二次電池用添加剤を含有し、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

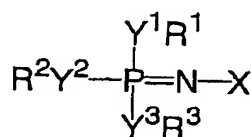
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 下記一般式（1）又は（2）で表されるホスファゼン誘導体を少なくとも含有することを特徴とする非水電解液二次電池用添加剤である。

一般式（1）

【0012】

【化2】



一般式（1）

【0013】但し、一般式（1）において、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表し、少なくともいずれかはフッ素を含む。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

一般式（2）

$(PNR^4)_n$ 。

但し、一般式（2）において、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。該一般式（2）における全 R^4 のうち少なくとも1つはアリロキシル基を含む。 n は3～4である。

20 【0014】<2> 正極と、負極と、前記<1>に記載の非水電解液二次電池用添加剤及び支持塩を含有する非水電解液と、を有することを特徴とする非水電解液二次電池である。

<3> 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、1～70体積％である前記<2>に記載の非水電解液二次電池である。

<4> 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、2体積％以上である前記<2>に記載の非水電解液二次電池である。

30 【0015】<5> 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、20体積％以上である前記<2>又は<4>に記載の非水電解液二次電池である。

<6> 非水電解液におけるホスファゼン誘導体の含有量が、30体積％以上である前記<2>、<4>、及び、<5>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

<7> 非水電解液が、非プロトン性有機溶媒を含む前記<2>から<6>のいずれかに記載の非水電解液二次電池である。

40 【0016】<8> 非プロトン性有機溶媒が、環状又は鎖状のエステル化合物を含有する前記<7>に記載の非水電解液二次電池である。

<9> 非水電解液が、支持塩として $LiPF_6$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を1.5～2.5体積％含む前記<2>又は<3>に記載の非水電解液二次電池である。

<10> 非水電解液が、支持塩として $LiPF_6$ を含み、非プロトン性有機溶媒としてエチレンカーボネート及び／又はプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼ

ン誘導体を2.5体積%を超える量含む前記<2>又は<4>に記載の非水電解液二次電池である。

【0017】<11> 非水電解液が、支持塩として LiCF_3SO_3 を含み、非プロトン性有機溶媒としてプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を1.5~2.5体積%含む前記<2>又は<3>に記載の非水電解液二次電池である。

<12> 非水電解液が、支持塩として LiCF_3SO_3 を含み、非プロトン性有機溶媒としてプロピレンカーボネートを含み、ホスファゼン誘導体を2.5体積%を超える量含む前記<2>又は<4>に記載の非水電解液二次電池である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【非水電解液二次電池用添加剤】前記本発明の非水電解液二次電池用添加剤は、ホスファゼン誘導体を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0019】—ホスファゼン誘導体—

前記ホスファゼン誘導体が、本発明の非水電解液二次電池用添加剤に含有される理由としては、以下の通りである。従来、非水電解液二次電池に用いられている非プロトン性有機溶媒をベースとした非水電解液においては、短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスが発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こることがあるため危険性が高い。一方、これら従来の非水電解液に、ホスファゼン誘導体を含有する本発明の非水電解液二次電池用添加剤を添加することにより、ホスファゼン誘導体から誘導される窒素ガス及びハロゲンガス等の作用によって、前記非水電解液に優れた自己消火性ないし難燃性が付与され、前述のような危険性を低減することが可能となる。また、リンには、電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、効果的に自己消火性ないし難燃性を付与することができる。

【0020】更に、従来の非水電解液二次電池において、電解液として用いられているエステル系等の電解液においては、例えば、支持塩である LiPF_6 塩等のリチウムイオン源等が、経時と共に LiF 及び PF_5 に分解し発生する PF_5 ガスや、該発生した PF_5 ガスが更に水等と反応して発生する弗化水素ガス等により、腐蝕が進行して劣化すると考えられる。つまり、非水電解液の導電性が低下する上に、発生する弗化水素ガスで極材が劣化する現象が起こる。一方、ホスファゼン誘導体は、例えば、前記 LiPF_6 等のリチウムイオン源の分解を抑制し安定化に寄与する。したがって、従来の非水電解液にホスファゼン誘導体を添加することにより、前記非水電解液の分解反応が抑制され、腐蝕、劣化を抑制することが可能となる。

【0021】更にまた、非水電解液に優れた高温特性を付与することが可能となり、高温で使用した際の非水電

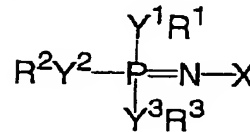
解液の分解が防止される。このため、高温で長期間使用しても、非水電解液の液量が減少せず放電特性の劣化がなく、また分解に伴うガスの発生等もないことから非水電解液二次電池の破裂等の危険性もない。

【0022】前記ホスファゼン誘導体は、下記一般式(1)又は(2)で表される。

一般式(1)

【0023】

【化3】



一般式(1)

但し、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表し、少なくともいずれかはフッ素を含む。 X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、イオウ、セレン、テルル、及び、ポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表す。 Y^1 、 Y^2 、及び、 Y^3 は、2価の連結基、2価の元素、又は、単結合を表す。

【0024】一般式(2)

$(\text{PNR}^4)_n$

但し、一般式(2)において、 R^4 は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。該一般式(2)における全 R^4 のうち少なくとも1つはアリロキシ基を含む。 n は3~4である。

【0025】前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 としては、高温特性の観点から、一価の置換基又はハロゲン元素であって、少なくともいずれかがフッ素を含む必要がある。 R^1 、 R^2 、及び、 R^3 で表される一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基、アリロキシ基等が挙げられ、高温特性及び低粘度化の点で、アルコキシ基、アリロキシ基が好ましい。これらの置換基は、フッ素のほか、塩素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。

【0026】前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ としては、総てがメトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等が好適である。又、低粘度・高誘電率の観点からは、総てがメトキシ基又はエトキシ基が特に好適であり、高温特性の観点からは、メトキシ基が特に好適である。

【0027】前記アリロキシ基としては、フェノキシ基、ナフチロキシ基、アントラセノキシ基等の芳香族置

換基が挙げられ、これらの中でも、高温特性の点で、フェノキシ基等が好適である。

【0028】前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。前記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記一価の置換基としては、高温特性の点で、特にトリフルオロメトキシ基、フェノキシ基等が好ましい。R¹とR²とは、R¹とR³とは、及び、R²とR³とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

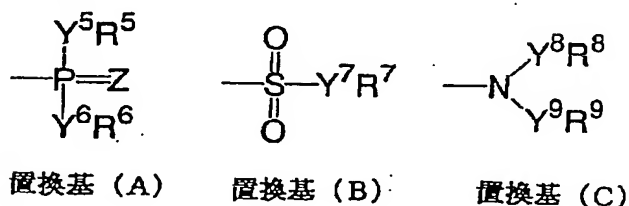
【0029】R¹、R²、及び、R³で表されるハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素等が好適に挙げられ、特に高温特性の点でフッ素が好ましい。

【0030】一般式(1)において、Y¹、Y²、及び、Y³で表される基としては、例えば、CH₂基のほか、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素の元素を含む基等が好ましく、硫黄、セレンの元素を含むのが特に好ましい。Y¹~Y³は、総て同一種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0031】一般式(1)において、Xとしては、有害性、環境等への配慮の観点からは、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素、及び、イオウからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましく、以下の一般式(3)で表される構造を有する置換基がより好ましい。

【0032】一般式(3)

【化4】



一般式(3)

【0033】但し、一般式(3)において、R⁵~R⁹は、一価の置換基又はハロゲン元素を表す。Y⁵~Y⁹は、2価の連結基、2価の元素、又は単結合を表し、Zは2価の基又は2価の元素を表す。

【0034】一般式(3)において、R⁵~R⁹としては、一般式(1)におけるR¹~R³で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられ、少なくともいずれかがフッ素を含むのが好ましい。又、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。R⁵とR⁶とは、及び、R⁸とR⁹とは、互いに結合して環を形成していてもよい。一般式(3)において、Y⁵~Y⁹で表される基としては、一般式(1)におけるY¹~Y³で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の基等が挙げられ、同様に、硫黄、セレンの元素を含む基である場合には、非水電解液の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、いくつか互いに異なる種類でもよい。

【0035】一般式(3)において、Zとしては、例えば、CH₂基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル等の元素を含む基等が挙げられ、これらの中でも、CH₂基、CHR基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレンの元素を含むのが好ましい。特に、硫黄、セレンの元素を含む場合には、非水電解液の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。

【0036】一般式(3)において、置換基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、置換基(A)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。また、置換基が、置換基(B)で表されるようなイオウを含む置換基である場合には、非水電解液の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0037】前記一般式(2)において、R⁴としては、高温特性の観点から、一価の置換基又はハロゲン元素であって、該一般式(2)における全R⁴のうちの少なくとも1つはアリロキシ基である必要がある。

【0038】R⁴で表される一価の置換基としては、アリロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられ、高温特性及び低粘度化の点で、アリロキシ基等が特に好ましい。R⁴で表される一価の置換基は、更に他の置換基(フッ素を除く)で置換されていてもよく、又、互いに結合して環を形成していてもよい。前記アリロキシ基、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリール基としては、前記一般式(1)におけるR¹~R³で述べたのと同様のものがいずれも好適に挙げられる。

50 R⁴で表されるハロゲン元素としては、例えば、フッ

素、塩素等が好適に挙げられ、特に高温特性の点でフッ素が好ましい。前記一般式(2)において、 n としては、特に3が好ましい。 n が、4を超えると、非水電解液の粘度が上昇し、良好な高温特性が得られないことが多い。

【0039】前記一般式(1)又は(2)における各置換基を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有する非水電解液の合成が可能となる。これらのホスファゼン誘導体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】前記ホスファゼン誘導体としては、前記一般式(1)においては、その分子構造中に、前記フッ素以外にも、塩素、臭素等のハロゲン元素を含む置換基を有するのが好ましく、前記一般式(2)においては、その分子構造中に、フッ素を除くハロゲン元素(塩素、臭素等)を含む置換基を有するのが好ましい。これらの場合には、前記ホスファゼン誘導体から誘導されるハロゲンガスによって、ホスファゼン誘導体の含有量が少量でも、より効果的に自己消火性ないし難燃性を発現させることが可能となる。尚、置換基にハロゲン元素を含む化合物においては、ハロゲンラジカルの発生が問題となることがあるが、これらのホスファゼン誘導体は、分子構造中のリン元素がハロゲンラジカルを捕捉し、安定なハロゲン化リンを形成するため、このような問題は発生しない。

【0041】前記ハロゲン元素のこれらのホスファゼン誘導体における含有量としては、2~80重量%が好ましく、2~60重量%がより好ましく、2~50重量%が更に好ましい。前記含有量が、2重量%未満では、前記ハロゲン元素を含有させる効果が十分に現れないことがある一方、80重量%を超えると、粘度が高くなるため、非水電解液に添加した際にその導電率が低下することがある。

【0042】前記ホスファゼン誘導体の引火点としては、特に制限はないが、発火の抑制等の点から、100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。

【0043】前記本発明の非水電解液二次電池用添加剤の添加量としては、後述の本発明の非水電解液二次電池におけるホスファゼン誘導体の含有量の好ましい数値範囲に相当する量が好適である。前記添加量を前記数値範囲内の値に調整することにより、非水電解液の自己消火性ないし難燃性、耐劣化性、高温特性等の本発明の効果を好適に付与できる。

【0044】以上説明した本発明の非水電解液二次電池用添加剤によれば、非水電解液二次電池に添加することにより、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池を作製可能な非水電解液二次電池用添加剤を提供することができる。

【0045】[非水電解液二次電池] 前記本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液と、を有し、必要に応じてその他の部材を有する。

【0046】—正極—

前記正極の材料としては、特に制限はなく、公知の正極材料から適宜選択して使用できる。例えば、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられ、これらの中でも、高容量で安全性が高く電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】前記正極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0048】—負極—

前記負極は、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能である。従ってその材料としては、例えば、リチウム又はリチウムイオン等を吸蔵・放出可能であれば特に制限はなく、公知の負極材料から適宜選択して使用できる。例えばリチウムを含む材料、具体的には、リチウム金属自体、リチウムと、アルミニウム、インジウム、鉛、又は、亜鉛等との合金、リチウムをドープした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で黒鉛等の炭素材料が好ましい。これらの材料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。前記負極の形状としては、特に制限はなく、前記正極の形状と同様の公知の形状から適宜選択することができる。

【0049】—非水電解液—

前記非水電解液は、前記本発明の非水電解液二次電池用添加剤及び支持塩を含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

【0050】—支持塩—

前記支持塩としては、例えば、リチウムイオンのイオン源となる支持塩等が好ましい。前記リチウムイオンのイオン源としては、特に制限はないが、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、及び、 $LiAsF_6$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】前記支持塩の前記非水電解液に対する配合量としては、前記非水電解液(溶媒成分)1kgに対し、0.2~1モルが好ましく、0.5~1モルがより好ましい。前記配合量が、0.2モル未満の場合には、非水電解液の十分な導電性を確保することができず、電

池の充放電特性に支障をきたすことがある一方、1モルを超える場合には、非水電解液の粘度が上昇し、前記リチウムイオン等の十分な移動度が確保できないため、前述と同様に非水電解液の十分な導電性を確保できず、電池の充放電特性に支障をきたすことがある。

【0052】＜高温特性、自己消化性ないし難燃性、耐劣化性＞前記非水電解液における前記ホスファゼン誘導体の含有量としては、該ホスファゼン誘導体を含有することにより得られる効果によって、非水電解液に好適に「高温特性」を付与し得る第1の含有量、非水電解液に好適に「自己消火性」を付与し得る第2の含有量、非水電解液に好適に「難燃性」を付与し得る第3の含有量、及び、非水電解液に好適に「耐劣化性」を付与し得る第4の含有量の4通りの含有量が挙げられる。

【0053】前記「高温特性」の観点からは、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における第1の含有量*
式(1): 放電容量残存率＝

$$10 \text{ 日間放置後の放電容量} / \text{放置前の放電容量} \times 100 (\%)$$

＜＜安全性の評価＞＞本発明の非水電解液二次電池を70℃条件下で10日間放置し電池の破裂・発火等の有無を目視にて観察し、又室温で充放電試験を行うことによって安全性の評価とした。

【0055】前記「自己消火性」の観点からは、前記ホスファゼン誘導体の非水電解液における第2の含有量としては、20体積%以上が好ましく、自己消火性と高温特性とを高度に両立する観点からは、20～70体積%がより好ましく、20～50体積%が更に好ましく、20～30体積%が特に好ましい。前記含有量が、20体積%未満では、非水電解液に十分な「自己消火性」を発現させ得ないことがある。尚、本発明において、「自己消火性」とは、下記「自己消火性の評価方法」において、着火した炎が25～100mmラインで消火し、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

【0056】前記「難燃性」の観点からは、前記ホスファゼン誘導体の非水電解液における第3の含有量としては、30体積%以上が好ましく、難燃性と高温特性とを高度に両立する観点からは、30～70体積%がより好ましく、30～50体積%が更に好ましい。前記含有量が30体積%以上であれば、非水電解液に十分な「難燃性」を発現させることが可能となる。尚、本発明において、「難燃性」とは、下記「難燃性の評価方法」において、着火した炎が25mmラインまで到達せず、かつ、落下物にも着火が認められない状態となる性質をいう。

【0057】＜＜自己消火性・難燃性の評価方法＞＞前記自己消火性・難燃性の評価は、UL (アンダーライティングラボラトリー) 規格のUL94HB法をアレンジした方法を用い、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動を測定・評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体

*としては、1～70体積%が好ましく、1～50体積%がより好ましく、3～30体積%が更に好ましい。前記含有量が、前記数値範囲外では、得られる非水電解液二次電池の高温特性が良好でないことがある。尚、前記「高温特性」は、下記の容量残存率、高温放電特性、及び、安全性のそれぞれを評価しこれらを総合的に評価した。

【0054】＜＜容量残存率の測定・評価＞＞本発明の非水電解液二次電池を70℃条件下で10日間放置した後、非水電解液の容量を測定し、放置前の容量と比較して容量残存率を算出し評価した。

＜＜高温放電特性の測定・評価＞＞本発明の非水電解液二次電池を70℃条件下で10日間放置後、50サイクルまで充放電を繰り返した際の放電容量を、放置前において測定した放電容量と比較し、下記式(1)より放電容量残存率を算出し高温放電特性の評価とした。

的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに1.0mlの各種電解液を染み込ませ、12.7mm×12.7mmの試験片を作製して行った。

【0058】前記「自己消火性ないし難燃性」の観点から、前記非水電解液としては、前記ホスファゼン誘導体、LiPF₆、エチレンカーボネート及び/又はプロピレンカーボネートを含む場合、及び、前記ホスファゼン誘導体、LiCF₃SO₃、プロピレンカーボネートを含む場合、が特に好ましい。これらの場合には、前述の記載にかかわらず、前記含有量が少量であっても、優れた自己消火性ないし難燃性の効果を有する。即ち、ホスファゼン誘導体の非水電解液における含有量としては、自己消火性を発現させるためには、1.5～2.5体積%が好ましく、難燃性を発現させるためには、2.5体積%を超える量が好ましい。また、難燃性と高温特性とを高度に両立する観点からは、2.5体積%を超え70体積%以下がより好ましく、2.5体積%を超え50体積%以下が更に好ましく、2.5体積%を超え30体積%以下が特に好ましい。

【0059】前記「耐劣化性」の観点からは、前記ホスファゼン誘導体の前記非水電解液における第4の含有量としては、2体積%以上が好ましく、2.5体積%を超えるのがより好ましく、3体積%以上75体積%未満が更に好ましく、耐劣化性と高温特性とを高度に両立する観点からは、第4の含有量の数値範囲のいずれかの下限値を下限値とし、第1の含有量の数値範囲のいずれかの上限値を上限値とする数値範囲が好ましい。前記含有量が、前記数値範囲内であれば、好適に劣化を抑制することができる。尚、本発明において、「劣化」とは、前記支持塩(例えば、リチウム塩)の分解をいい、該劣化防止の効果を下記「安定性の評価方法」により評価した。

【0060】＜＜安定性の評価方法＞＞

(1) 先ず、支持塩を含む非水電解液を調製後、水分率を測定する。次に、高速液体クロマトグラフィー（イオンクロマトグラフィー）により、非水電解液中の弗化水素の濃度を測定する。更に、目視により非水電解液の色調を観察した後、充放電試験により充放電容量を算出する。

(2) 上記非水電解液を2ヶ月間グローブボックス内で放置した後、再び、水分率、弗化水素の濃度を測定し、色調を観察し、充放電容量を算出し、得られた数値の変化により安定性を評価する。

【0061】—その他の成分—

前記その他の成分としては、非プロトン性有機溶媒が特に好ましい。前記非プロトン性有機溶媒は、安全性の点から、前記非水電解液に含有させるのが好適である。即ち、非水電解液に、非プロトン性有機溶媒が含有されていれば、前記負極の材料と反応することなく高い安全性を得ることができる。また、前記非水電解液の低粘度化が可能であり、容易に非水電解液二次電池としての最適なイオン導電性を達成することができる。

【0062】前記非プロトン性有機溶媒としては、特に制限はないが、前記非水電解液の低粘度化の点で、エーテル化合物やエステル化合物等が挙げられる。具体的には、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、メチルエチルカーボネート、等が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル化合物、1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル化合物等が好適である。特に、環状のエステル化合物は、比誘電率が高くリチウム塩等の溶解性に優れる点で、鎖状のエステル化合物は、低粘度であるため、非水電解液の低粘度化の点で好適である。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、2種以上を併用するのが好適である。

【0063】前記非プロトン性有機溶媒の25℃における粘度としては、特に制限はないが、10 mPa・s (10 cP) 以下が好ましく、5 mPa・s (5 cP) 以下がより好ましい。

【0064】—その他の部材—

前記その他の部材としては、非水電解液二次電池において、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。前記セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、かつ、電解液を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20~50 μm

m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが特に好適である。

【0065】前記セパレーターのほか、前記その他の部材としては、通常電池に使用されている公知の各部材が好適に挙げられる。

【0066】本発明の非水電解液二次電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ベーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。前記スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等により非水電解液二次電池を作製することができる。

【0067】以上説明した本発明の非水電解液二次電池は、前記本発明の非水電解液二次電池用添加剤を含有するため、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、高温特性に優れる。

【0068】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

【非水電解液の調製】ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒（混合比（体積比）：ジエチルカーボネート／エチレンカーボネート＝1／1）（非プロトン性有機溶媒）70 mlに、環状ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、R^{*}がフェノキシ基であり、nが3である化合物（非水電解液二次電池用添加剤））30 mlを添加（1体積％）し、更に、LiBF₄（支持塩）を0.75 mol/kgの濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。

【0069】＜自己消火性ないし難燃性の評価＞得られた非水電解液について、前述の「自己消火性・難燃性の評価方法」と同様にして、下記に示すように評価を行った。結果を表1に示す。

【0070】＜＜難燃性の評価＞＞着火した炎が、装置の25 mmラインまで到達せず、かつ網からの落下物にも着火が認められなかった場合を難燃性ありと評価した。

＜＜自己消火性の評価＞＞着火した炎が、25~100 mmラインの間で消火し、かつ、網落下からの落下物にも着火が認められなかった場合を自己消火性ありと評価した。

＜＜燃焼性の評価＞＞着火した炎が、100 mmラインを超えた場合を燃焼性ありと評価した。

【0071】＜劣化の評価＞得られた非水電解液について、前述の「安定性の評価方法」と同様に、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の水分率（ppm）、弗化水素濃度（ppm）、充放電容量

(mA h/g) を測定・算出し、劣化の評価を行った。この時、充放電容量 (mA h/g) は、重量既知の正極又は前述の負極を用いて充放電曲線を測定し、得られた充電量、放電量を用いた電極の重量で除することにより求めた。また、非水電解液調製直後及び2ヶ月間グローブボックス内で放置後の非水電解液の色調変化を目視により観察した。結果を表1に示す。

【0072】〔非水電解液二次電池の作製〕化学式 LiCoO_2 で表されるコバルト酸化物を正極活物質として用い、 LiCoO_2 100部に対して、アセチレンブラック（導電助剤）を10部、テフロン（登録商標）バインダー（結着樹脂）を10部添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒）で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μm 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。その後、得られた正極シート2枚を用いて、表面に導電性接着剤を塗布した、厚さ25 μm のアルミニウム箔（集電体）を挟み込み、これに厚さ25 μm のセパレーター（微孔性フィルム：ポリプロピレン性）を介在させ、厚さ150 μm のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極を作製した。該円筒型電極の正極長さは約260mmであった。

【0073】前記円筒型電極に、前記非水電解液を注入して封口し、単三型リチウム電池を作製した。

【0074】＜電池特性等の測定・評価＞得られた電池について、20℃において、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を測定・評価した後、下記評価の方法により、充放電サイクル性能を測定・評価した。これらの結果を表1に示す。

【0075】＜＜充放電サイクル性能の評価＞＞上限電圧4.5V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の充放電の容量を、初期における充放電の容量と比較し、50サイクル後の容量減少率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、充放電サイクル性能の評価とした。

【0076】＜低温特性の評価（低温放電容量の測定）＞得られた電池について、放電時の温度を、低温（-10℃、-20℃）とした外は、前記「充放電サイクル性能の評価」と同様の条件で、50サイクルまで充放電を繰り返した。この時の低温における放電容量を、20℃において測定した放電容量と比較し、下記式（2）より放電容量残存率を算出した。合計3本の電池について、同様に測定・算出し、これらの平均値をとり、低温特性の評価とした。結果を表1に示す。

式（2）：放電容量残存率＝

低温放電容量／放電容量（20℃）×100（%）

【0077】＜高温特性の評価＞

＜＜容量減少率の測定・評価＞＞得られた電池を70℃

条件下で10日間放置した後、非水電解液の容量を測定し、放置前の容量と比較して容量減少率を算出した。

＜＜高温放電特性の測定・評価＞＞得られた電池を70℃条件下で10日間放置後、50サイクルまで充放電を繰り返した際の放電容量を、放置前において測定した放電容量と比較し、前述の式（1）より放電容量減少率を算出した。上記と同様に、合計3本の電池について測定・算出し、これらの平均値をとり高温放電特性の評価とした。

＜＜安全性の評価＞＞得られた電池を70℃条件下で10日間放置し電池の破裂・発火等の有無を目視にて観察し、又室温で充放電試験を行うことによって安全性の評価とした。以上の評価結果を表1に示す。

【0078】（実施例2）実施例1の「非水電解液の調製」において、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒を80mlとし、環状ホスファゼン誘導体を20ml（20体積%）としたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温特性、及び、高温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表1に示す。

【0079】（実施例3）実施例1の「非水電解液の調製」において、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒を25mlとし、環状ホスファゼン誘導体を75ml（75体積%）としたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温特性、及び、高温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表1に示す。

【0080】（実施例4）実施例1の「非水電解液の調製」において、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒を98mlとし、環状ホスファゼン誘導体を2ml（2体積%）とし、支持塩を LiPF_6 に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、自己消火性ないし難燃性、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温特性、及び、高温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表1に示す。

【0081】（実施例5）実施例1の「非水電解液の調製」において、ジエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの混合溶媒を97mlに変え、環状ホスファゼン誘導体を3ml（3体積%）とし、支持塩を LiPF_6 に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、実施例1と同様に自己消火性ないし難燃性の評価、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして

非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温特性、及び、高温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表1に示す。

【0082】（実施例6）実施例1の「非水電解液の調製」において、環状ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、R'がフェノキシ基であり、nが3である化合物（非水電解液二次電池用添加剤）を、環状ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）においてnが4であって、R'のうちの2つがフェノキシ基であって6つがエトキシ基である化合物（非水電解液二次電池用添加剤））に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、実施例1と同様に自己消火性ないし難燃性の評価、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温特性、及び、高温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表1に*

*示す。

【0083】（比較例1）実施例1の「非水電解液の調製」において、環状ホスファゼン誘導体を環状ホスファゼン誘導体（前記一般式（2）において、R'が塩素を含むメトキシ基であり、nが5である化合物（メトキシ基に対する塩素のモル比（メトキシ基/塩素）が2/4、3/3及び4/2である化合物の混合物）に代えたほかは、実施例1と同様に非水電解液を調製し、実施例1と同様に自己消火性ないし難燃性の評価、耐劣化性の評価を行った。また、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製し、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）、充放電サイクル性能、低温特性、及び、高温特性をそれぞれ測定・評価した。結果を表1に示す。

【0084】

【表1】

実施例	電解液調製直後(劣化の評価)			2ヶ月放置(グローブボックス内)(劣化の評価)			色調変化	劣化の評価	電池特性(電池の充放電容量(mAh/g))		低温特性の評価(50サイクル後の放電容量残存率(%))		自己消火性ないし難燃性	高温特性の評価		
	充放電容量(mAh/g)	HF濃度	水分率(ppm)	充放電容量(mAh/g)	HF濃度(ppm)	水分率(ppm)			初期充電・放電後	20サイクル充電・放電後	放電時の温度:-10℃	放電時の温度:-20℃		容量減少率(%)	高温放電特性	安全性
実1	150	1ppm以下	2ppm	148	2ppm以下	3ppm	なし	安定性	148	147	68	50	難燃性	1.3	極めて良好	異常なし
実2	148	1ppm以下	2ppm	146	2ppm以下	3ppm	なし	安定性	147	145	75	55	自己消火性	1.5	極めて良好	異常なし
実3	135	1ppm以下	3ppm	135	1ppm以下	3ppm	なし	安定性	135	120	65	45	難燃性	5	良好	異常なし
実4	150	1ppm	2ppm	150	1ppm	2ppm	なし	安定性	148	146	75	55	自己消火性	1.0	極めて良好	異常なし
実5	150	1ppm以下	2ppm	150	1ppm	2ppm	なし	安定性	147	145	70	55	難燃性	1.0	極めて良好	異常なし
実6	150	1ppm以下	2ppm	145	2ppm以下	3ppm	なし	安定性	148	147	68	50	難燃性	1.3	極めて良好	異常なし
比1	145	1ppm	3ppm	140	2ppm	3ppm	なし	安定性	143	110	55	35	難燃性	32	実用上問題あり	異常なし

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二次電池に添加することにより、電池として必要な電池特性等を維持しつつ、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池を作製可能※

※な非水電解液二次電池用添加剤、及び、該非水電解液二次電池用添加剤を含有し、自己消火性ないし難燃性に優れ、耐劣化性に優れ、非水電解液の界面抵抗が低く、低温特性に優れ、かつ、高温特性に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ07 AJ12 AK02 AK03 AK05
AK16 AK18 AL06 AL07 AL12
AL18 AM03 AM05 AM07 DJ09
HJ01 HJ02